

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06123078 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 05 . 94**

(51) Int. Cl

**D06M 15/693
D06M 13/11
D06M 15/41
// D06M101:32**

(21) Application number: **04268601**

(22) Date of filing: **07 . 10 . 92**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **WATANABE HIROSUKE
TAKADA TADAHIKO**

(54) TREATMENT OF POLYESTER FIBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a non-toxic safe process for the treatment of a polyester fiber by using a compound having oxazoline group as a crosslinking agent for a resorcinol-formalin-rubber latex(RFL) adhesive and to provide a treating method for imparting high-performance adhesivity to a polyester fiber.

CONSTITUTION: The objective process for the treatment

of a polyester fiber comprises the treatment of a polyester fiber with a 1st treating agent containing a polyepoxide compound, a blocked polyisocyanate compound and a rubber latex and the treatment of the treated fiber with a 2nd treating agent produced by adding a compound having oxazoline group to a resorcinol-formalin-rubber latex(RFL).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123078

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.⁵
D 0 6 M 15/693
13/11
15/41

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/ 693
13/ 18

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-268601

(22)出願日

平成4年(1992)10月7日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 渡辺 博佐

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(72)発明者 高田 忠彦

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリエステル繊維の処理方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、ポリエステル繊維に接着性能を付与する処理方法において、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (RFL) 接着剤の架橋剤としてオキサゾリン基を有する化合物を用いることで、毒性のない安全な処理方法であって、かつ高性能な接着性能をポリエステル繊維に付与する処理方法を提供することにある。

【構成】 ポリエステル繊維をポリエポキシド化合物、ブロックドポリイソシアネート化合物およびゴムラテックスを含む第1処理剤で処理し、次いでレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス (RFL) にオキサゾリン基を有する化合物を添加配合した第2処理剤で処理することを特徴とするポリエステル繊維の処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル繊維をポリエボキシド化合物(A)、ブロックドポリイソシアネート化合物(B)およびゴムラテックス(C)を含む第1処理剤で処理し、次いでレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)にオキサゾリン基を有する化合物(D)を添加配合した第2処理剤で処理することを特徴とするポリエステル繊維の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエステル繊維にゴムとの接着性能を付与する処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート繊維で代表されるポリエステル繊維は、その強度、ヤング率等が大きく伸度、クリープが小さくかつ疲労性に優れている等の物理的特性を有しており、ゴム補強複合体等の用途に汎用されている。しかしながらポリエステル繊維は、ナイロン6、ナイロン6・6等のポリアミド繊維と比較してゴム類との接着性が悪く、通常の接着剤処理では、ポリエステル繊維の物理特性を十分に發揮するに必要な強固な接着性能は得られない。これはポリエステル中のエステル結合の水素結合能力がナイロンのアミド結合の水素結合能力に比べて小さいことが主因と考えられている。この為、ポリエステル繊維の表面を例えば、エポキシ化合物、イソシアネート化合物等反応性の強い物質並びに接着剤の凝集力を向上させる為にエチレンイミンを含む化合物を配合した剤で処理し接着性を付与する方法が提案されている。しかしながら、この作業を行う上では接着剤に含まれる、架橋剤としてのエチレンイミン化合物などの毒性が懸念される。

【0003】

【発明の目的】 本発明の目的は、以上の事情を背景としてなされたものであり、ポリエステル繊維とゴム類との接着においてエチレンイミン化合物の毒性を考慮し、エチレンイミン化合物に代わる他の架橋剤を使用して従来並み、あるいはそれ以上の接着性能を付与する処理方法を提供することにある。

【0004】

【発明の構成】 すなわち本発明は、ポリエステル繊維をポリエボキシ化合物(A)、ブロックドポリイソシアネート化合物(B)およびゴムラテックス(C)を含む第1処理剤で処理し、次いでレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)にオキサゾリン基を有する化合物(D)を添加配合した第2処理剤で処理することを特徴とするポリエステル繊維の処理方法である。

【0005】 本発明は、ポリエステルのいかなるものにも適用できる。特にエチレングリコール及びテトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のグリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルが好まし

く用いられる。ポリエステル繊維の分子量、単糸纖度、フィラメント数、断面形状、繊維物性、微細構造、添加剤含有の有無、ポリマー性状(末端カルボキシル基濃度等)はなんら限定を受けない。

【0006】 本発明の第1処理剤において使用する分子構造中にオキサゾリン基を有する化合物とは、一般の有機化合物または有機ポリマー、オリゴマーを主骨格とした物質の末端または側鎖にオキサゾリン基(好ましくは2-オキサゾリン基)を含む化合物をいう。オキサゾリン基は、その骨格に1つまたは2つ以上持つことが出来るが、接着性能の向上のためには反応性官能基であるオキサゾリン基を多く持つ方がより好ましい。オキサゾリン基含有物質の主鎖の骨格としては、炭化水素鎖、エチレングリコール鎖、ビスフェノールA等のビスフェノール類やフェノール樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などの初期重合物が用いられ、それらの分子骨格中には芳香環や複素環を含む物質も使用される。さらに主成分モノマー及び/またはそれからなるポリマーやオリゴマーの末端や側鎖にオキサゾリン基を含有する物質も有用である。これらのモノマーとしては、ステレン、ステレン誘導体、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸、エチレン、ブタジエン、アクリルアミドなどが用いられ、これらは単独のポリマー及び/またはオリゴマーとして、さらに共重合物質としても使用される。また、これらの混合物としても使用できる。

【0007】 オキサゾリン基含有物質の形態としては、液状、溶融状、固体またはこれらを溶解しうる水や有機溶媒中での溶液状、さらに水などに分散した懸濁液状(エマルジョン粒子、ラテックス粒子状など)で使用さ

れる。例えばかかる化合物をそのままあるいは必要に応じて少量の溶媒に溶解したものを、公知の乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物等を用いて乳化又は溶解する方法を用いても良い。

【0008】 次に本発明の第1処理剤に使用するブロックドポリイソシアネート化合物はポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加化合物であり、加熱によりブロック成分が遊離して活性なポリイソシアネート化合物を生ぜしめるものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート、あるいはこれらポリイソシアネートと活性水素原子を2個以上有する化合物例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等とをイソシアネート基(-NCO)とヒドロキシル基(-OH)の比が1を越えるモル比で反応させて得られる末端イソシアネート基含有のポリアルキレン

グリコールアダクトポリイソシアネートなどが挙げられる。特にトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如き芳香族ポリイソシアネートが優れた性能を発現するので好ましい。

【0009】ブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、クレゾール、レゾルシノール等のフェノール類、ジフェニルアミン、キシリジン等の芳香族第2級アミン類、タル酸イミド類、カブロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム類および酸性亜硫酸ソーダなどがある。

【0010】本発明の第1処理剤、第2処理剤に使用するゴムラテックスとしては、例えば天然ゴムラテックス、スチレン・ブタジエン・コポリマーラテックス、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエン・ターポリマーラテックス、ニトリルゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス等があり、これらを単独又は併用して使用する。これらの中ではビニルピリジン・スチレン・ブタジエン・ターポリマーラテックスを単独使用又は1/2量以上使用した場合が優れた性能を示す。

【0011】第1処理剤は、ポリエポキシ化合物

(A)、ブロックドポリイソシアネート化合物(B)およびゴムラテックス(C)を含み、それらの総固形分濃度は繊維重量に対し1~30重量%、好ましくは3~20重量%になるようにして使用する。濃度が高すぎると硬くなり、耐疲労性が低下する。第1処理剤組成物を水分散物として用いる際の分散剤、すなわち界面活性剤の適当な量は、第1処理剤の全固形分に対し、0~15重量%、好ましくは10重量%以下であり、上記範囲を超えると接着性が若干低下する傾向にある。

【0012】本発明の第2処理剤は、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスを含む組成物であるが、ここに使用するレゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックスは通常RFLと呼ばれているものであり、レゾルシンとホルムアルデヒドのモル比が1:0.1~1:8、好ましくは1:0.5~1:5、さらに好ましくは1:1~1:4の範囲で用いられる。レゾルシン・ホルマリンとゴムラテックスの配合比率は、後述のオキサゾリン化合物

(D)の添加割合によるが、固形分量比で1:1~1:1.5、好ましくは1:3~1:1.2の範囲が望ましい。ゴムラテックスの比率が少なすぎると処理されたポリエステル繊維材料が硬くなり耐疲労性が悪くなる。逆に多すぎると満足すべき接着力、ゴム付着率が得られない。オキサゾリン化合物は上記RFLに対し、0.5~30重量%、好ましくは1.0~20重量%添加される。この添加量が少なすぎると良好な接着力、ゴム付着率が得られない。一方、添加量が多すぎると処理剤の粘度が著しく上昇して繊維材料の処理操作が困難となる。そのうえ、接着力、ゴム付着率が飽和値に達してこの添

10

20

30

40

50

加量をなくしただけの効果が上がらず、コストが上昇するだけであり、処理後の繊維材料は著しく硬くなり、強力が低下してくるという欠点が生ずる。第2処理剤に添加するオキサゾリン化合物は、その構造中にオキサゾリン基を2つもしくはそれ以上有するものが望ましく、化合物を構成する主骨格となる物質に対し、例えばスチレン/ブチルアクリレート/オキサゾリン化合物にあっては、それらのモル比率が70~40/20~30/10~30となるものがさらに望ましい。上記の第2処理剤は通常、固形分を10~25重量%含有するように調整される。第1処理剤および第2処理剤をポリエステル繊維材料へ付着せしめるには、ローラーとの接着もしくはノズルからの噴霧による塗布または溶液への浸漬などの任意の方法を採用することができる。ポリエステル繊維に対する固形分付着量は第1処理剤組成物として0.1~1.0重量%、好ましくは0.5~5重量%、第2処理剤組成物としては0.5~1.0重量%，好ましくは1~5重量%付着せしめるのが好適である。該繊維に対する固形分付着量を制御する為に圧接ローラーによる絞り、スクレバー等によるかき落とし、空気吹き付けによる吹き飛ばし、吸引、ビーターによる叩き等の手段を用いてもよい。

【0013】本発明においては、ポリエステル繊維を第1処理剤で処理した後50℃以上でポリエステル繊維の融点より10℃低い温度、好ましくは220~250℃の温度で乾燥、熱処理し、次いで第2処理剤で処理して、120℃以上であってポリエステル繊維の融点より10℃低い温度、好ましくは180~250℃の温度で乾燥、熱処理する。乾燥・熱処理温度が低すぎるとゴム類との接着が不十分となり一方温度が高すぎるとポリエステル繊維が溶融、融着したり、著しい強力劣化を起こしたりして実用に供し得なくなる。

【0014】

【発明の作用効果】ポリエステル繊維とゴム類の接着においてエポキシを含む第1処理剤で処理後、第2処理剤としてRFLで処理するが、RFL接着剤の架橋剤として従来から毒性の懸念されているエチレンイミン化合物を使用しなくとも、オキサゾリン化合物を添加・配合することで、従来並み以上の性能を発揮することが判った。オキサゾリン環の反応性の高さによるものと推定される。本発明の方法により処理した繊維は、従来方法並みもしくはそれ以上の接着性能を有しており、エチレンイミンなどの有害物質を使用しないことから、作業環境上からも好ましい処理技術である。

【0015】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。なお、実施例においてCRA接着力、T接着力、プライ間剥離力は次のようにして求めた値である。

〈コード剥離接着力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。ゴムシート表層近くに5本のコードを埋め、加圧下150℃で30分間加硫及び180℃で60

分間加硫を行い、次いで5本のコードをゴムシートから200mm/minの速度で剥離するのに要した力をkg/5本で示したものである。

〈T接着力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。コードをゴムブロック中に埋め込み、加圧下で150℃で30分間加硫及び180℃で60分間加硫を行い、次いでコードをゴムブロックから200mm/minの速度で引き抜き、引き抜きに要した力をkg/cmで表示したものである。

〈プライ間剥離力〉処理コードとゴムとの接着力を示すものである。2プライの処理コードを90度の角度をなすようにクロスプライ（コード密度27本/インチ）としてゴム中に埋め込み150℃で30分間加硫及び180℃で60分間加硫した後、両プライを200mm/minの引張り速度で剥離させるに要する力をkg/inchで表示したものである。

〈ゴム付着率〉纖維に対するゴムの接着性を示す尺度である。上記のプライ間剥離力測定の際にゴムから剥離されたコードを肉眼で観察し、コード表面のうちゴムが付着している部分を百分率で表示したものである。

【0016】

【実施例1～3、比較例1～6】ポリエチレンテレフタレート纖維（帝人株製、 $[\eta] = 0.90$ ）1500デニール/250フィラメントからなるマルチフィラメントを2本合わせ、下撚り、上撚りをそれぞれ逆方向に40回/10cmかけて3000デニールの双撚りコードを得た。

【0017】第1処理剤として、デナコールEX-611（商品名、ナガセ化成株製、ソルビトールグリシジルエーテル化合物）3.0gに、ネオコールSW-30（商品名、第一工業製薬株、30%水分散液）2.5gを加え充分にかきませる。ついで水734gを加え、ホモミキサーなどを使用し攪拌する。ここにS-3（商品名、明成化学工業株製、ブロックドポリイソシアネート化合物の25%水分散液）48gをゆっくり添加し、充分攪拌・混合する。最後に、ニッポール2518GL

（商品名、日本ゼオン株製、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックスの40%水乳化液）212、5gを加え、均一に混合する。

【0018】一方、第2処理剤として、10%苛性ソーダ水溶液10g、28%アンモニア水溶液30gを水260gに加え、よく攪拌して得られた水溶液中に酸性触媒で反応せしめたレゾルシン・ホルマリン初期縮合物（40%アセトン溶液）60gを添加して十分に攪拌し分散させる。次にニッポール2518GL（商品名、日本ゼオン株製、ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンターポリマーラテックス40%水乳化液）340gを水200gで希釈する。この希釈液に上記レゾルシン・ホルマリン初期縮合分散液をゆっくりかきませながら加えてゆき、更にホルマリン（37%水溶液）20gを添加して均一に混合する。

【0019】ついでこの混合液に、エポクロスK-2030E（商品名、株日本触媒製、スチレン-ブチルアクリレート-2-イソプロペニル-2-オキサゾリンジビニルベンゼンコポリマー40%水乳化液）75gを添加して均一に混合する。

【0020】ポリエステルコードを、上記第1処理剤で処理した後、ディッピングマシーンを用いて、130℃で90秒間乾燥後、240℃で60秒間熱処理を行った。

【0021】ついで、第2処理剤へ浸漬処理を行い、第1処理剤処理後と同様に、130℃で90秒間乾燥後、235℃で60秒間熱処理を行った。得られた接着処理コードを、タイヤ用の天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴムからなる標準未加硫ゴムに埋め込み150℃で30分間加硫を行い初期接着性能とし、また180℃で60分加硫を行い耐熱接着性能とし、評価した。実験結果を第1表に示す。従来のRFL架橋剤を使用した場合、本発明によるオキサゾリン基を有する化合物を使用しなかった場合を比較例とした。

【0022】

【表1】

	架橋剤	接着剤	T引き抜き	コード剥離	2P1y	
		付着量			剥離	
		%	初期／耐熱	初期／耐熱	初期／耐熱	
			Kg/cm	Kg/5本	Kg/2cm	
比較例 1	使用しない時	3	12 / 6	8 / 3	14 / 4	
					(10 / 0 %)	
比較例 2	使用しない時	6	15 / 6	9 / 5	14 / 5	
					(10 / 5)	
比較例 3	エチレンイミン系	3	18 / 8	13 / 8	23 / 9	
					(80 / 30)	
比較例 4	エチレンイミン系	6	19 / 9	14 / 8	23 / 11	
					(85 / 35)	
比較例 5	オキサゾリン系(骨格中のモル比 8%以下)	4	18 / 8	13 / 9	22 / 10	
					(70 / 30)	
比較例 6	オキサゾリン系(同 50%以上)	4	17 / 9	14 / 8	23 / 12	
					(65 / 40)	
実施例 1	オキサゾリン系(同 10%)	4	20 / 11	15 / 10	23 / 12	
					(90 / 60)	
実施例 2	オキサゾリン系(同 20%)	4	20 / 12	16 / 10	23 / 13	
					(95 / 65)	
実施例 3	オキサゾリン系(同 40%)	4	20 / 12	15 / 11	22 / 13	
					(90 / 60)	

()は

ゴム付着率

%

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// D 0 6 M 101:32

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/41